

**JP7082410**

Publication Title:

POLYMER-METAL CLUSTER COMPOSITE MATERIAL HAVING HIGH ELASTIC MODULUS AND ITS PRODUCTION

Abstract:

**PURPOSE:**To obtain a polymer-metal cluster composite material consisting of metallic fine particles uniformly dispersed in a polymer matrix by dissolving a metal complex in a monomer, polymerizing and solidifying the monomer to form a polymer-metal complex composite material and heat-treating the material under optimum condition.

**CONSTITUTION:**This polymer-metal cluster composite material having high elastic modulus and composed of a thermoplastic or thermosetting polymer matrix and metal particles having particle diameter of 10-20Angstrom and uniformly dispersed in the matrix is produced by dissolving a metal complex (e.g. palladium acetylacetonate) in a monomer (e.g. methyl methacrylate), adding a polymerization initiator (e.g. benzoyl peroxide) to the solution, heating at 70 deg.C for about 35min, pouring into a glass mold, heating at 45 deg.C for 24hr to effect the polymerization and solidification of the solution and obtain a yellow transparent polymer- metal complex composite material and finally heat-treating the material under the optimum conditions comprising the heating rate of 1 deg.C/min, the final temperature of 140 deg.C and the heat-treating period of 2.5hr.

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-82410

(43) 公開日 平成7年(1995)3月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 3/08	K A B			
B 2 9 C 71/02		2126-4F		
C 0 8 J 7/00	C E Y	7310-4F		
	3 0 1	7310-4F		
C 0 8 L 101/00				

審査請求 有 請求項の数 2 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-251074

(22) 出願日 平成5年(1993)9月13日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 中野 昭彦

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内

(72) 発明者 中尾 幸道

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内

(74) 指定代理人 工業技術院物質工学工業技術研究所長

(54) 【発明の名称】 高弾性率を有する高分子-金属クラスター複合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高分子-金属錯体複合体を熱処理することにより金属クラスターが均一に分散し高分子マトリックスとの接着が良好な高弾性率を有する高分子-金属クラスター複合体及びそれを効率よく製造するための方法を提供する。

【構成】 金属錯体をモノマーに溶解し、重合・固化させて高分子-金属錯体複合体を形成させたのち、最適の温度及び時間、速度により熱処理することにより、10～20オングストローム程度の微粒子が均一に分散したマトリックスと微粒子の接着性が極めて良い高分子-金属クラスター複合体を効率よく製造できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性又は熱硬化性重合体マトリックスとその中に均一に分散された粒径10～20オングストロームの金属粒子からなる、高弾性率を有する高分子-金属クラスター複合体。

【請求項2】 金属錯体をモノマーに溶解し、これを重合・固化させて高分子-金属錯体複合体を形成させた後、最適の熱処理を行うことにより高弾性率を得ることを特徴とする高分子-金属クラスター複合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高弾性率を有する高分子-金属クラスター複合体及びその製造方法、さらに詳しくは、家庭用品、電器、機械、建築、土木、航空、宇宙など多くの分野において有効に用いられる新規な材料、すなわち高分子-金属錯体複合体を熱処理することにより金属クラスターが均一に分散し高分子マトリックスとの接着が良好な高弾性率を有する高分子-金属クラスター複合体及びそれを効率よく製造するための方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 高分子材料は、加工性が良い、軽い、耐水耐薬品性が良い、審美性が良い等、多くの特性により身近なプラスチック製家庭用品をはじめ、電気、機械、車輛、建築、土木、農業水産、航空、宇宙など多くの分野にとって欠くことのできない主要材料のひとつである。反面、耐久性や機械的強度等が低い等の欠点がある。特性を損なうことなく欠点を補う方法に耐久性や機械的強度が高い微粒子を複合する方法がある。この方法で耐久性や機械的特性を飛躍的に上昇させるためには、①粒子が小さいこと、②粒子の分散性がよいこと、③粒子とマトリックスの接着性が良いことの三点が重要な要素となっているが、粒子が小さくなると会合して分散性が悪くなったり、粒子とマトリックスの接着性が良好でない等の欠点が顕れて満足な材料は得られていない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、これらの欠点を克服する①粒子が小さく、②粒子の分散性が良く、③粒子とマトリックスの接着性が良く、そのために高弾性率となる高分子複合材料及びその製造方法を提供することを目的としている。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、このような問題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、金属錯体をモノマーに溶解し、これを重合・固化させた後、加熱還元することにより弾性率の高い複合体が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0005】 すなわち、本発明は金属錯体をモノマーに溶解し、重合・固化させて高分子-金属錯体複合体を形成させたのち、最適の温度及び時間、速度により熱処理することにより、10～20オングストローム程度の微粒子が均一に分散したマトリックスと微粒子の接着性が極めて良い高分子-金属クラスター複合体を形成するものである。

【0006】 この際マトリックス材料としては、メチルメタクリレート、スチレン、酢酸ビニル、イソブレン、ジイソシアネート類などの熱可塑性材料、エポキシ化合物などの熱硬化性材料、さらにこれらの2種またはそれ以上の異なった材料が重合した共重合体材料などが用いられ、金属錯体としてはパラジウム(II)又は白金(II)のアセチルアセトナート塩、塩化金(III)酸、テトラクロロパラジウム(II)酸ナトリウムなどが用いられる。

【0007】 熱処理の温度、時間、速度によりマトリックスと微粒子の接着程度が変化し、それぞれ極大値をもつので、最も弾性率が高くなる条件の設定が必要である。概ね処理温度は120℃～150℃、処理時間は0.5時間～5時間、温度上昇速度は0.5℃/分～5℃/分の範囲の条件が用いられ、温度が高い程、速度が遅い程短時間で極大値が得られる。但し極大値と最大値は一致しない。

【0008】 次に、本発明の原理について説明する。本発明は金属錯体をモノマーに溶解し、重合・固化させて高分子-金属錯体複合体を形成した後に還元により金属微粒子となるので、均一に分散すると共に粒子の会合がおさえられるので粒子が非常に小さくなる。また熱処理により、マトリックスの分子鎖が適当に移動することにより粒子とマトリックスの接着が最適となる条件があらわれる。微粒子に基づく弾性率補強理論は種々考えられるが、微粒子の半径が非常に小さい場合には、表面積が相対的に大きくなり、界面相互領域の厚さの効果が大きくなる。図1に示すように界面相互領域の厚さを $r$ とし、微粒子の半径を $R_0$ とすると、微粒子の体積に対する界面相互領域を含めた体積の倍率 $B$ は一般式(1)で示すことができる。

$$B = (1 + r/R_0)^3 \quad (1)$$

【0009】 したがってマトリックスと微粒子の接着が極めて良い場合には、 $E_c$ を複合体の弾性率、 $E_1$ をマトリックスの弾性率、 $E_2$ を微粒子の弾性率、 $\phi$ を微粒子の体積分率とすると弾性率補強理論式は完全並列型の一般式(2)で示される。

$$E_c/E_1 = 1 + (E_2/E_1) B \phi \quad (2)$$

この式に従うことにより微粒子の量が少ないにもかかわらず弾性率が異常に高くなるものと考えられる。

## 【0010】

【実施例】 次に実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

## 【0011】実施例1

減圧蒸留により精製したメチルメタクリレート（モノマー）にパラジウムアセチルアセトナート（金属錯体）及び過酸化ベンゾイル（開始剤）を溶解し、70℃で約35分間加熱した後、ガラス製鋳型に移し、さらに45℃で24時間加熱して、黄色透明のポリメチルメタクリレート-パラジウム錯体複合体を得た。これをさらに熱処理することにより、褐色透明のポリメチルメタクリレート-パラジウムクラスター複合体を得た。電子顕微鏡による観察により粒径10～20オングストローム程度の10  
パラジウム微粒子が凝集することなく、均一に分散していることが明らかになった。用いた試料のパラジウムの体積分率は、0.005、0.006、及び0.010%である。熱処理条件は昇温速度を0.5、1及び5℃/分、初期温度を20℃、最終温度（熱処理温度）を120℃、130℃、140℃及び150℃とし、初期温度からの経過時間を熱処理時間とした。

【0012】図2は温度上昇速度が5℃/分のときの熱処理温度と熱処理時間による弾性率の変化を示したものである。弾性率は処理時間に対して極大を示し、処理温20  
度が高くなるに従い弾性率が極大を示す時間がはやくなる。この範囲では弾性率の極大値は3.5～3.7GPaを示す。この場合熱処理時間0はポリメチルメタクリレート-パラジウム錯体複合体の弾性率を示す。ポリメチルメタクリレート単体の弾性率は2GPaであった。

【0013】次に、熱処理における温度上昇速度の影響を検討した。図3は一例であるが、クラスターの体積分率が、0.01%の試料を140℃で熱処理した時の温度上昇速度の相違による弾性率の変化を処理時間に対して示したものである。5℃/分の速度では処理時間が3.5時間付近に極大を示すのに対して1℃/分と速度を小さくすると、処理時間の少ない2.5時間付近で極大を示しその値も大きくなり、5GPaを示す。昇温速度を0.5℃/分とさらに遅くすると、必然的に処理時間が長くなるので、極大値を得ることはできなくなる。

【0014】実験の範囲内で最も大きな値を示した140℃、1℃/分の熱処理条件でパラジウム微粒子の体積分率の相違による弾性率の変化を図4に示す。

【0015】2.5時間のところで極大を示し、体積分率により大きな差が現れる。これらの実験結果をあては40

めると図5に示すように一般式（2）に載る。すなわち界面相互領域を考慮した完全並列型の弾性率補強理論に従っている。この事実は本手法で生成した高分子-金属クラスター複合体は、微粒子とマトリックスが一体化していることを意味している。熱処理条件により弾性率が極大を示すのは、その条件において微粒子とマトリックスが最も良好に一体化することを意味している。また一般式（2）を体積分率0.005～0.01%の範囲において弾性率と微粒子の半径で図示すると図6のようになる。非常にわずかの微粒子を複合することにより本実験のように弾性率に大きな差が出てくるのは微粒子の半径が非常に小さいことによるものであることを示している。また、界面相互領域は微粒子の大きさに依らず存在するが、微粒子が小さくなることにより、相対的に相互領域の影響が大きくなることを示しており、複合効果が現れる体積分率は微粒子の大きさに依存していることを示している。

## 【0016】

【発明の効果】以上説明したように、金属クラスターの充填率がわずか0.005%で、弾性率がマトリックスの2倍にもなるという複合体を効率よく製造することができる。

## 【0017】

## 【図面の簡単な説明】

【図1】微粒子と界面相互領域の説明図であって図中符号rは界面相互領域の厚さを示し、R<sub>0</sub>は微粒子の半径を示す。

【図2】ポリメチルメタクリレート-パラジウムクラスター複合体の弾性率の熱処理温度と熱処理時間による変化を示す図である。

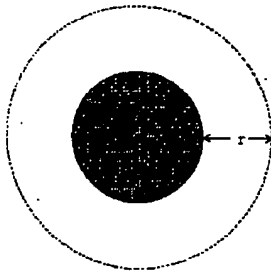
【図3】ポリメチルメタクリレート-パラジウムクラスター複合体の熱処理時間と弾性率の関係を熱処理速度の異なる試料について示した図である。

【図4】処理時間と弾性率の関係を体積分率の異なる試料について示した図である。

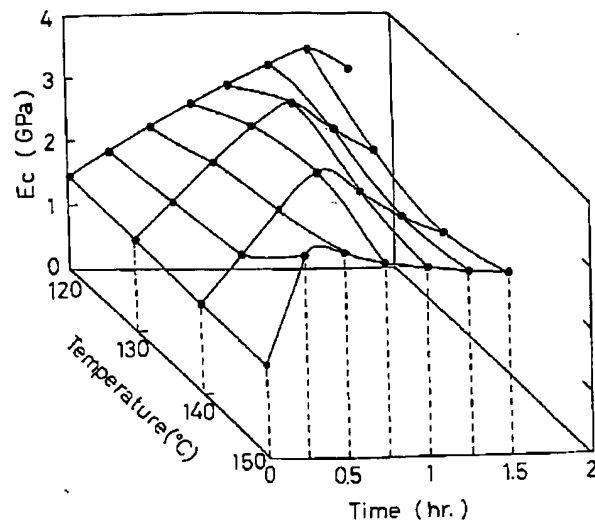
【図5】体積分率と比弾性率の関係を理論式とともに示したもので、一般式（2）以外の曲線は他の理論曲線を示している。

【図6】微粒子の半径と比弾性率の関係を示した図である。

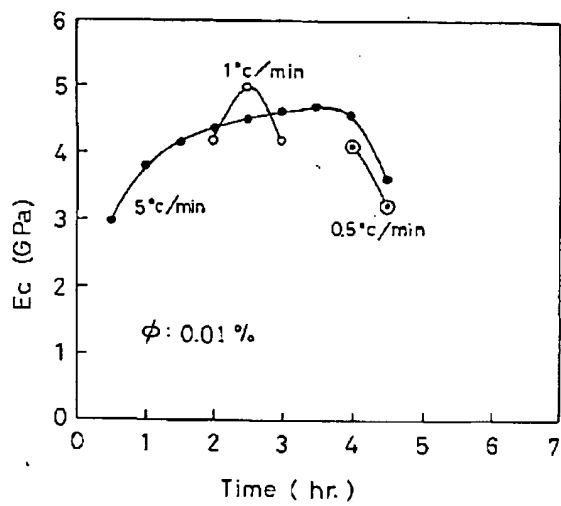
【図1】



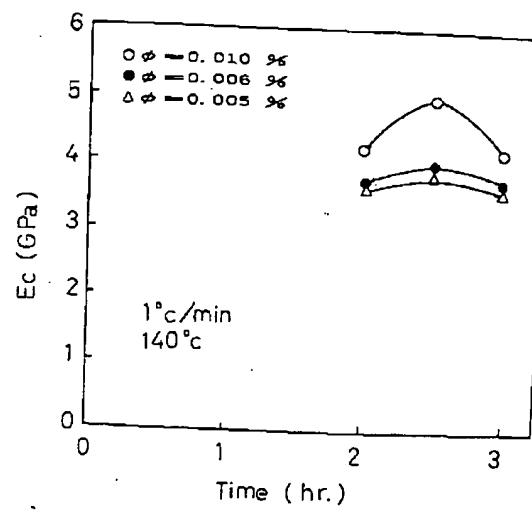
【図2】



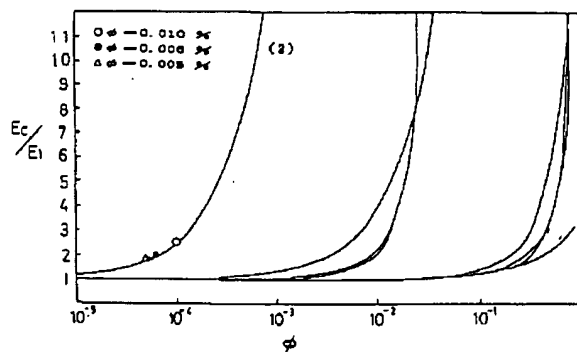
【図3】



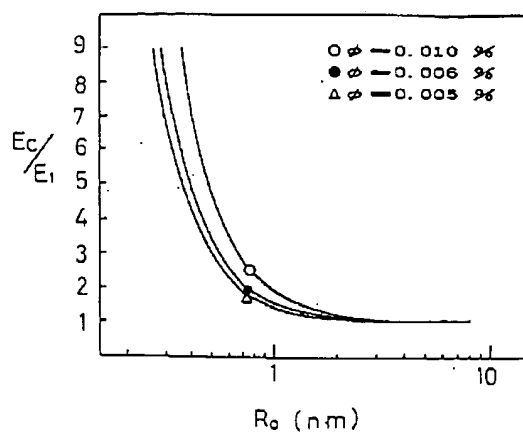
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

// C 0 8 L 33/00

識別記号

L H U

庁内整理番号

F I

技術表示箇所